

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> C09C 1/00, 1/36, C09D 7/12, 11/00, C08K 3/00, A61K 7/00, C04B 33/14, A61K 7/42, A23L 1/275		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 97/43346 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. November 1997 (20.11.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/02132 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. April 1997 (25.04.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 18 564.5      9. Mai 1996 (09.05.96)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ANDES, Stephanie [DE/DE]; Klosterhofstrasse 25, D-63477 Maintal 3 (DE). BAUER, Gerd [DE/DE]; Barbarastrasse 12b, D-63801 Kleinostheim (DE). BRENNER, Günter [DE/DE]; Jahnstrasse 37a, D-64347 Griesheim (DE). BRÜCKNER, Dieter [DE/DE]; Siemensstrasse 10, D-64289 Darmstadt (DE). HEYLAND, Andrea [DE/DE]; Talstrasse 25, D-64385 Ober-Kainsbach (DE). KUNTZ, Matthias [DE/DE]; Im Berggarten 16, D-64342 Seeheim (DE). OSTERRIED, Karl [DE/DE]; Mes-seler Weg 20 B, D-64807 Dieburg (DE). PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Trautenauer Strasse 41, D-64839 Münster (DE). SCHMELZ, Michael [DE/DE]; Königsberger Strasse 51, D-65830 Kriftel (DE).		<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.	
<b>(54) Title:</b> PLATE-LIKE TITANIUM DIOXIDE PIGMENT <b>(54) Bezeichnung:</b> PLÄTTCHENFÖRMIGES TITANDIOXIDPIGMENT <b>(57) Abstract</b> <p>A plate-like, substrateless titanium dioxide pigment obtainable by solidifying an aqueous solution of a thermally hydrolysable titanium compound on an endless belt, separation of the layer obtained, coating the titanium dioxide platelets with additional titanium dioxide, after or without intermediate drying in the wet process, separation, drying and calcination of the material obtained.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Plättchenförmiges, substratfreies Titandioxidpigment, erhältlich durch Verfestigung einer wässrigen Lösung einer thermisch hydrolysierbaren Titanverbindung auf einem endlosen Band, Ablösung der entstandenen Schicht, Beschichtung der erhaltenen Titandioxidplättchen nach oder ohne Zwischentrocknung im Naßverfahren mit weiterem Titandioxid, Abtrennung, Trocknung und Kalzination des erhaltenen Materials.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Plättchenförmiges Titandioxidpigment

Die Erfindung betrifft ein sehr dünnes Titandioxid-Perlglanzpigment auf der Basis von plättchenförmigem Titandioxid.

5

Titandioxidhaltige Perlglanzpigmente werden seit vielen Jahren mit Erfolg angewendet. Sie sind nach dem Schichtsubstrat-Prinzip aufgebaut, wobei als Substrat fast ausnahmslos Glimmer eingesetzt wird.

10

Für die Auffällung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht sind im wesentlichen 2 Verfahren bekannt. So kann die Fällung, wie z.B. im US-Patent 30 87 828 beschrieben, durch Zugabe einer schwefelsauren Titanylsulfatlösung zur Glimmersuspension und deren Hydrolyse durch Erhitzen auf etwa 100 °C erfolgen, wobei die Schichtdicke und die damit verbundene Interferenzfarbe von vornherein durch die Menge des anwesenden Titanylsulfats vorgegeben ist.

15

Die Fällung kann aber auch so wie beispielsweise in der deutschen Patentschrift 20 09 566 beschrieben, durchgeführt werden. Dabei wird zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Glimmersuspension langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wäßrige Ammoniaklösung oder eine wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der  $\text{TiO}_2$ -Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung gestoppt.

20

25

Glimmer hat den Nachteil, daß er bei der Titandioxidbildung die Anatasmodifikation induziert, obwohl häufig die Rutilmodifikation erwünscht ist, die eine höhere Brechzahl und noch weitere vorteilhafte Eigenschaften besitzt. Die Rutilmodifikation muß deshalb durch Zusatz von Fremdionen, insbesondere Zinn(IV)-ionen, erzwungen werden.

30

Derartige Verfahren sind z.B. in den deutschen Patentschriften 22 14 545 und 25 22 572 beschrieben, wobei durch Einbau von Zinndioxid in

35

5 Glimmernähe oder in diskreten Schichten zwischen dem  $\text{TiO}_2$  die Rutilisierung erzwungen wird. Es sind aber auch andere Verfahren bekannt, wie z.B. der Einbau von Zinkoxid entsprechend der CS-PS 208,578 oder der Einbau von Eisen(III) in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht entsprechend der DE-PS 19 59 998, die zu Rutilschichten führen.

10 Glimmerpigmente werden in großem Umfang in der Druck- und Lackindustrie, in der Kosmetik und in der Kunststoffverarbeitung verwendet. Sie zeichnen sich durch Interferenzfarben und einen hohen Glanz aus. Für die Ausbildung extrem dünner Schichten sind aber Glimmerpigmente nicht geeignet, weil Glimmer als Substrat für die Metalloxidschichten des Pigmentes bereits eine Dicke von 200 bis 1200 nm aufweist. Nachteilig ist weiterhin, daß die Dicke der Glimmerplättchen innerhalb einer bestimmten Fraktion, die durch die Plättchengröße bestimmt wird, teilweise deutlich um  
15 einen Mittelwert schwankt. Außerdem handelt es sich bei Glimmer um ein natürlich vorkommendes Mineral, das durch Fremdionen verunreinigt ist. Desweiteren sind technisch sehr aufwendige und zeitraubende Aufbereitungsschritte notwendig. Hierzu zählen vor allem Mahlen und Klassieren.

20 Auf dicken Glimmerplättchen basierende, mit Metalloxiden umhüllte Perlglanzpigmente haben aufgrund der Dicke des Randes einen deutlichen Streuanteil, speziell bei feineren Korngrößenverteilungen unter 20  $\mu\text{m}$ .

25 Als Ersatz für Glimmer sind dünne Glasplättchen vorgeschlagen worden, die durch Walzen einer Glasschmelze mit nachfolgendem Mahlen erhalten werden. Interferenzpigmente auf der Basis derartiger Materialien weisen zwar Farbeffekte auf, die denen herkömmlicher, auf Glimmer basierender Pigmente überlegen sind. Nachteilig ist jedoch, daß die Glasplättchen eine sehr große mittlere Dicke von etwa 10-15  $\mu\text{m}$  und eine sehr breite Dickenverteilung (typischerweise zwischen 4 und 20  $\mu\text{m}$ ) aufweisen, während die  
30 Dicke von Interferenzpigmenten typischerweise nicht größer als 3  $\mu\text{m}$  ist.

35 In EP 0,384,596 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem hydratisiertes Alkalisilikat bei Temperaturen von 480-500 °C mit einem Luftstrahl beaufschlagt wird, wobei sich Blasen mit dünnen Wandstärken bilden; die

Blasen werden anschließend zerkleinert und man erhält plättchenförmige Alkalisilikatsubstrate mit einer Dicke von weniger als 3 µm. Das Verfahren ist jedoch aufwendig und die Dickenverteilung der erhaltenen Plättchen ist relativ breit.

5

In DE 11 36 042 ist ein kontinuierliches Bandverfahren zur Herstellung plättchen- oder flitterartiger Oxide oder Oxidhydrate von Metallen der IV. und V. Gruppe sowie der Eisen-Gruppe des Periodensystems beschrieben. Dabei wird auf ein kontinuierliches Band ggf. zunächst eine Trennschicht aus z.B. Silikonlack aufgebracht, um das spätere Ablösen der Metalloxidschicht zu erleichtern. Anschließend wird ein Flüssigkeitsfilm aus einer Lösung einer hydrolysierbaren Verbindung des in das gewünschte Oxid umzuwandelnden Metalls aufgebracht, der Film wird getrocknet und anschließend mit einer Rüttelvorrichtung abgelöst. Die Schichtdicke der erhaltenen Plättchen wird mit 0,2 bis 2 µm angegeben, ohne hierfür konkrete Beispiele zu nennen.

10

15

In EP 0,240,952 und EP 0,236,952 ist ein kontinuierliches Bandverfahren zur Herstellung verschiedener plättchenförmiger Materialien, darunter auch Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Titandioxid vorgeschlagen worden. Dabei wird über ein Rollensystem auf ein glattes Band ein dünner flüssiger Film definierter Dicks eines Precursors des plättchenförmigen Materials aufgebracht; der Film wird getrocknet und von dem Band abgelöst, wobei sich plättchenförmige Teilchen bilden. Die Teilchen werden anschließend gegebenenfalls gegläht, gemahlen und klassiert.

20

25

Die Dicke der nach dem in EP 0 240 952 beschriebenen Verfahren erhaltenen Plättchen ist relativ gut definiert, da der Film z.B. auf das kontinuierliche Band über ein Rollensystem sehr gleichmäßig aufgebracht wird. Die Schichtdicke der Plättchen wird in den Beispielen mit 0,3 bis 3,0 µm angegeben. Gemäß Beispiel 1 wird eine erste Rolle mit dem verwendeten Precursor benetzt, indem man diese Rolle teilweise in einen mit dem Precursor befüllten Vorratsbehälter eintaucht. Der Film wird von dieser Rolle auf eine zweite, gleichsinnig rotierende Rolle übertragen, die mit der ersten in sehr engem Kontakt steht. Schließlich wird der Film von der zweiten Rolle auf das kontinuierliche Band abgerollt.

30

35

Nachteilig sind jedoch die Verwendung sehr teurer Precursormaterialien sowie insbesondere die erhöhten Anforderungen an die Arbeitsplatzsicherheit, die beim Einsatz metallorganischer Verbindungen gestellt werden müssen. Die vollständige chemische Umwandlung des Precursors in das gewünschte Schichtmaterial macht in der Regel eine starke Erhitzung des Filmes und des Bandmaterials erforderlich. Neben der dabei auftretenden erheblichen thermischen Belastung des Bandmaterials, wirken sich auch der hohe Energieaufwand und die Einschränkung der Prozeßgeschwindigkeit sehr nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aus.

WO 93/08 237 beschreibt plättchenförmige Pigmente, bestehend aus einer plättchenförmigen Matrix aus Siliciumdioxid, die lösliche oder nicht-lösliche Farbmittel enthalten kann und die mit einer oder mehreren reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist. Die plättchenförmige Matrix wird durch Verfestigung von Wasserglas auf einem endlosen Band hergestellt.

In DE 1 273 098 wird die Herstellung eines Perlmutterpigmentes durch Aufdampfen von  $\text{ZnS}$ -,  $\text{MgF}_2$ -,  $\text{ZnO}$ -,  $\text{CaF}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Filmen auf ein endloses Band beschrieben. Dieses Verfahren ist aber ebenso, wie das in US 4 879 140 beschriebene Verfahren, bei dem plättchenförmige Pigmente mit Si- und  $\text{SiO}_2$ -Schichten durch Plasmaabscheidung aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{SiCl}_4$  erhalten werden, mit einem sehr hohen apparativen Aufwand verbunden.

Trotz zahlreicher Versuche konnte bisher noch kein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung sehr dünner plättchenförmiger Titandioxidpigmente mit einer Schichtdicke von kleiner als 500 nm entwickelt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, hochglänzendes Perlglanzpigment aus Titandioxid mit einer Schichtdicke von kleiner als 500 nm und einer Schichtdickentoleranz von weniger als 10 % bereitzustellen, wobei das Pigment praktisch keine Fremdionen enthält und in der Rutil- oder der Anatasform vorliegt.

5 Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein plättchenförmiges, substratfreies Titandioxidpigment, erhältlich durch Verfestigung einer wäßrigen Lösung einer thermisch hydrolysierbaren Titanverbindung auf einem endlosen Band, Ablösung der entstandenen Schicht, Beschichtung der erhaltenen Titandioxidplättchen nach oder ohne Zwischentrocknung im Naßverfahren mit weiterem Titandioxid, Abtrennung, Trocknung und Kalzination des erhaltenen Materials.

10 Als thermisch hydrolysierbare Titanverbindung wird bevorzugt eine wäßrige Titan-tetrachloridlösung verwendet. Die Konzentration des Titansalzes in diesen Lösungen beträgt 7 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%.

15 Weiterhin wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pigmentes, indem

- ein Precursor des plättchenförmigen Titandioxides als dünner Film auf ein endloses Band aufgebracht wird,
- 20 - der flüssige Film durch Trocknung verfestigt wird und dabei das Titandioxid durch eine chemische Reaktion aus dem Precursor entwickelt wird,
- die entstandene Schicht anschließend vom Band abgelöst und gewaschen wird,
- 25 - die erhaltenen Titandioxidplättchen nach oder ohne Zwischentrocknung in Wasser suspendiert und mit weiterem Titandioxid beschichtet werden,
- 30 - die beschichteten Titandioxidplättchen aus der wäßrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert werden.

35 Das Titandioxid liegt nach dem Trocknen in der Anatasmodifikation vor. Durch Kalzinieren oberhalb von 600 °C kann es ohne Anwesenheit von Fremdionen in die Rutilform überführt werden. Dadurch wird ein sehr

reines Titandioxidpigment in der Rutilform erhalten, das den herkömmlichen Titandioxidpigmenten auf Glimmerbasis in vielen Belangen überlegen ist.

- 5 Wird Zinn in die  $\text{TiO}_2$ -Matrix eingebaut, erfolgt bereits beim Trocknen ab  $110^\circ\text{C}$  eine Umwandlung in die Rutilform.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung des erfindungsgemäßen Pigmentes zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und Glasuren für Keramiken und Gläser.

- 15 Hierfür können sie auch als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise anorganischen und organischen Absorptionspigmenten, Metalleffektpigmenten und LCP-Pigmenten, eingesetzt werden.

- 20 Das erfindungsgemäße Pigment besteht aus plättchenförmigem Titandioxid. Diese Plättchen haben eine Dicke zwischen 10 nm und 500 nm, vorzugsweise zwischen 40 und 300 nm. Die Ausdehnung in die beiden anderen Dimensionen beträgt zwischen 2 und 200  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 5 und 50  $\mu\text{m}$ .

- 25 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Pigmentes erfolgt in einem zweistufigen Verfahren. In der ersten Stufe werden Titandioxidplättchen mit Hilfe eines endlosen Bandes hergestellt.

- 30 Zunächst soll an Hand von Figur 1 das Bandverfahren erläutert werden.

- 35 Das endlose Band 1, welches über ein Rollensystem 2 geführt wird, durchläuft ein Auftragswerk 3, wo es mit einem dünnen Film des Precursors beschichtet wird. Als geeignete Auftragswerke können Walzenauftragswerke sowie Fließler eingesetzt werden. Die Bandgeschwindigkeit liegt zwischen 2 und 400 m/min, vorzugsweise 5-200 m/min.



Um eine gleichmäßige Benetzung des Kunststoffbandes zu erzielen, ist es zweckmäßig, der Beschichtungslösung ein handelsübliches Netzmittel zuzusetzen oder die Bandoberfläche durch Beflammung, Koronabehandlung oder Ionisation zu aktivieren.

5

Anschließend durchläuft das beschichtete Band eine Trockenstrecke 4 in der die Schicht bei Temperaturen zwischen 30 und 200 °C getrocknet wird. Als Trockner können zum Beispiel handelsübliche Infrarot-, Umluftdüsen- und UV-Trockner eingesetzt werden.

10

Nach dem Passieren der Trockenstrecke wird das Band durch die Ablösebäder 5 mit einem geeignetem Ablösemedium, zum Beispiel vollentsalztem Wasser geführt, wo die getrocknete Schicht vom Band entfernt wird. Der Ablösevorgang wird hierbei durch zusätzliche Vorrichtungen, zum Beispiel Düsen, Bürsten oder Ultraschall, unterstützt.

15

In einem Nachrockner 6 wird das Band vor der erneuten Beschichtung getrocknet.

20

Das endlose Band sollte aus einem chemisch und thermisch beständigem Kunststoff sein, um eine ausreichende Standzeit und hohe Trocknungstemperaturen zu gewährleisten. Hierfür sind Materialien wie Polyethylenterephthalat (PET) oder andere Polyester und Polyacrylate geeignet.

25

Die Folienbreite liegt typischerweise zwischen einigen Zentimetern bis zu mehreren Metern. Die Dicke beträgt zwischen 10 µm bis zu einigen mm, wobei diese beiden Parameter im Hinblick auf die jeweiligen Anforderungen optimiert werden.

30

Weitere Einzelheiten zu kontinuierlichen Bandverfahren sind aus US 3 138 475, EP 0 240 952 und WO 93/08 237 bekannt.

35

Die vom Band abgelösten Titandioxidplättchen werden in einer zweiten Verfahrensstufe ohne vorherige Zwischentrocknung mit weiterem Titandioxid nach bekanntem Verfahren beschichtet. Bevorzugt wird das in US 3 553 001 beschriebene Verfahren verwendet.

5 Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension der Titandioxidplättchen wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wäßrige Ammoniaklösung oder eine wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der  $\text{TiO}_2$ -Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung gestoppt.

10 Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten  $\text{TiO}_2$  erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb fast keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind. Die pro Minute zugesetzte Titansalzmenge liegt dabei in der Größenordnung von etwa 0,01 bis  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol Titansalz pro Quadratmeter zu belegender Oberfläche.

20 Weiterhin kann die Beschichtung der Titandioxidplättchen mit weiterem Titandioxid nach Trocknung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

30 Das erfindungsgemäße Pigment kann noch zusätzlich mit schwerlöslichen, fest haftenden anorganischen oder organischen Farbmitteln beschichtet werden. Bevorzugt werden Farblacke und insbesondere Aluminiumfarblacke verwendet. Dazu wird eine Aluminiumhydroxidschicht aufgefällt, die in einem zweiten Schritt mit einem Farblack verlackt wird. Das Verfahren ist in DE 24 29 762 und DE 29 28 287 näher beschrieben.

35

Bevorzugt ist auch eine zusätzliche Beschichtung mit Komplexsalzpigmenten, insbesondere Cyanoferratkomplexen, wie zum Beispiel Berliner Blau und Turnbolls Blau, wie sie in EP 0 141 173 und DE 23 13 332 beschrieben ist.

5

Das erfindungsgemäße Pigment kann auch mit organischen Farbstoffen und insbesondere mit Phthalocyanin- oder Metallphthalocyanin- und/oder Indanthrenfarbstoffen nach DE 40 09 567 beschichtet werden. Dazu wird eine Suspension des Pigmentes in einer Lösung des Farbstoffes hergestellt und diese dann mit einem Lösungsmittel zusammengebracht, in welchem der Farbstoff schwer löslich oder unlöslich ist.

10

Weiterhin können auch Metallchalkogenide bzw. Metalchalkogenidhydrate und Ruß für eine zusätzliche Beschichtung eingesetzt werden.

15

Es ist weiterhin möglich, das Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

20

Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

25

Das Pigment kann auf übliche Weise zur Pigmentierung von Lebensmitteln, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und Glasuren für Keramiken und Gläser verwendet werden. Es kann aber auch für den UV-Schutz in kosmetischen Formulierungen oder für technische Anwendungen eingesetzt werden, da es im UV-Bereich unterhalb von 330 nm praktisch vollständig die ultraviolette Strahlung abschirmt. Damit ist das Pigment im Handel befindlichen Lichtschutzfiltern deutlich überlegen.

30

35

Die Konzentration des Pigmentes in diesen Formulierungen beträgt 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

5 Das erfindungsgemäße Pigment wurde bezüglich seiner abschirmenden Wirkung gegenüber der UV-Strahlung mit Luxelen Silk D (Hersteller: Presperse, Inc.), einem kommerziell verfügbaren Sonnenschutzmittel verglichen. Hierfür wurde das Pigment (Schichtdicke: 130 nm) und das Vergleichsprodukt in einen NC-Lack eingearbeitet (Pigmentkonzentration 1,7 %) und auf einer Glasplatte mit Hilfe einer Rakel ausgestrichen. Nach 10 dem Trocknen wurden die Lackfilme von der Unterlage abgelöst und mit einem Meßgerät PE Lambda 19 mit eingebauter Integrationskugel (vergrößerte Specacarol-Blenden, 30 nm) bezüglich Transmission, Reflexion und Absorption im Bereich von 200 bis 2500 nm vermessen. Die Transmission des Lackfilmes mit dem erfindungsgemäßen Pigment beträgt 15 unterhalb von 330 nm 0 %, bei 350 nm etwa 5 %, bei 380 nm 35 % und bei 400 nm 40 %. Die Durchlässigkeit für die UV-Strahlung unterhalb von 350 nm ist damit deutlich geringer als beim Vergleichsprodukt.

20 Das erfindungsgemäße Pigment stellt bezüglich der Dicke den Idealzustand dar, der bei Perlglanzpigmenten maximal erreichbar ist.

Die Plättchendicke entspricht im vorliegenden Fall der erforderlichen Schichtdicke für die optisch funktionelle  $\text{TiO}_2$ -Schicht, wohingegen bei konventionellen Perlglanzpigmenten die Plättchendicke um den Faktor 25 25 größer sein kann, da zur funktionellen Schicht noch die Schichtdicke des Substrates, beispielsweise Glimmer, kommt.

30 Bezüglich der technischen Anwendungen ergeben sich hieraus intrinsische Vorteile, die von keinem anderen konventionellen Perlglanzpigment erreicht werden.

Beispielsweise können Lackschichten dünner ausgeführt und die notwendige Pigmentmenge reduziert werden, weil aufgrund des Fehlens des "Füllstoffs" Trägermaterial die Pigmente optisch effizienter sind.

35

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

### Beispiel 1

5

Ein umlaufendes Band aus Polyethylenterephthalat (Breite: 0,3 m, Geschwindigkeit: 20 m/min) wird über eine Auftragswalze im Gegenlauf mit einer 20%igen Titantetrachloridlösung beschichtet. Die Beschichtungslösung enthält 0,3 Gew.-% Tensid (DISPERSE-AYD W-28, Hersteller: DANIEL PRODUCTS COMPANY). Der auf dem Band befindliche wäßrige Film wird in einer Trocknungsstrecke durch Beaufschlagung mit Heißluft von 70 °C getrocknet und die gebildete Schicht in einem mit vollentsalztem Wasser gefüllten Ablösebecken vom Band abgelöst. Die Titandioxidpartikel werden filtriert und mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Die silbrig glänzenden Plättchen haben eine Schichtdicke von  $100 \pm 10$  nm. Zur Beschichtung mit weiterem Titandioxid werden sie in vollentsalztem Wasser redispergiert.

20

2 l der Dispersion von  $\text{TiO}_2$ -Plättchen (Trockensubstanzgehalt: 15 g  $\text{TiO}_2$ ) aus Beispiel 1 werden auf 75 °C erhitzt und mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,2 eingestellt.

25

Eine 40%ige wäßrige Titantetrachloridlösung wird nun mit 3 ml/min zudosiert und der pH-Wert weiterhin mit 32%iger NaOH konstant auf 2,2 gehalten.

30

Die  $\text{TiCl}_4$ -Zugabe wird fortgesetzt bis die gewünschte Interferenzfarbe erster oder höherer Ordnung erreicht ist. Das erhaltene Pigment wird abfiltriert, mit VE-Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und bei 750 °C geglüht. Die koloristischen Eigenschaften ändern sich in Abhängigkeit von der Glühtemperatur, wobei die Anatas-Rutil-Umwandlung, die bei ca. 600 °C beginnt und bei 750 °C abgeschlossen ist, eine wichtige Rolle spielt.

35

**Beispiel 2****Sonnenschutzcreme****5 Bestandteile**

10	Komponente A:	Flüssiges Paraffin	20,0	%
		Cetylalkohol	1,5	%
		Bienenwachs	6,0	%
		Stearinsäure	20,0	%
		POE (5,5) Cetylether	1,5	%
		Sorbitanmonostearat	2,5	%
15	Komponente B:	10%ige NaOH	1,0	%
		Destilliertes Wasser	36,5	%
20	Komponente C:	Glycerin	6,0	%
		TiO <sub>2</sub> -Pigment	5,0	%

**Herstellung:**

Das Pigment wird in Glycerin dispergiert. Die Komponenten A und B werden getrennt auf 75 °C erhitzt und mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeitsrührwerks ineinander eingeliert. Schließlich wird die Komponente C in der Emulsion von A und B bei 50 °C emulgiert.

### Patentansprüche

- 5 1. Plättchenförmiges, substratfreies Titandioxidpigment, erhältlich durch Verfestigung einer wäßrigen Lösung einer thermisch hydrolysierbaren Titanverbindung auf einem endlosen Band, Ablösung der entstandenen Schicht, Beschichtung der erhaltenen Titandioxidplättchen nach oder ohne Zwischentrocknung im Naßverfahren mit weiterem Titandioxid, Abtrennung, Trocknung und Kalzination des erhaltenen Materials.
- 10 2. Titandioxidpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als thermisch hydrolysierbare Titanverbindung eine wäßrige Titantetrachloridlösung eingesetzt wird.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung des Titandioxidpigmentes nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 - eine wäßrige Lösung einer thermisch hydrolysierbaren Titanverbindung als dünner Film auf ein endloses Band aufgebracht wird,
- 25 - der flüssige Film durch Trocknung verfestigt wird und dabei das Titandioxid durch eine chemische Reaktion aus der Lösung entwickelt wird,
- 30 - die entstandene Schicht anschließend vom Band abgelöst und gewaschen wird,
- die erhaltenen Titandioxidplättchen nach oder ohne Zwischentrocknung in Wasser suspendiert und mit weiterem Titandioxid beschichtet werden,
- 35 - die Titandioxidplättchen aus der wäßrigen Suspension abtrennt, getrocknet und kalziniert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung einer thermisch hydrolysierbaren Titanverbindung eine wäßrige Titan-tetrachloridlösung ist.
- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Titandioxid in einem Wirbelbettreaktor durch CVD auf die getrockneten Titandioxidplättchen aufgebracht wird.
- 10 6. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 und 2 zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und Glasuren für Keramiken und Gläser und für Nahrungsmittel sowie als Sonnenschutzmittel.
- 15 7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten eingesetzt werden.
- 20 8. Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Kosmetika, Keramiken und Gläser, welche mit einem Pigment nach den Ansprüchen 1 und 2 pigmentiert sind.

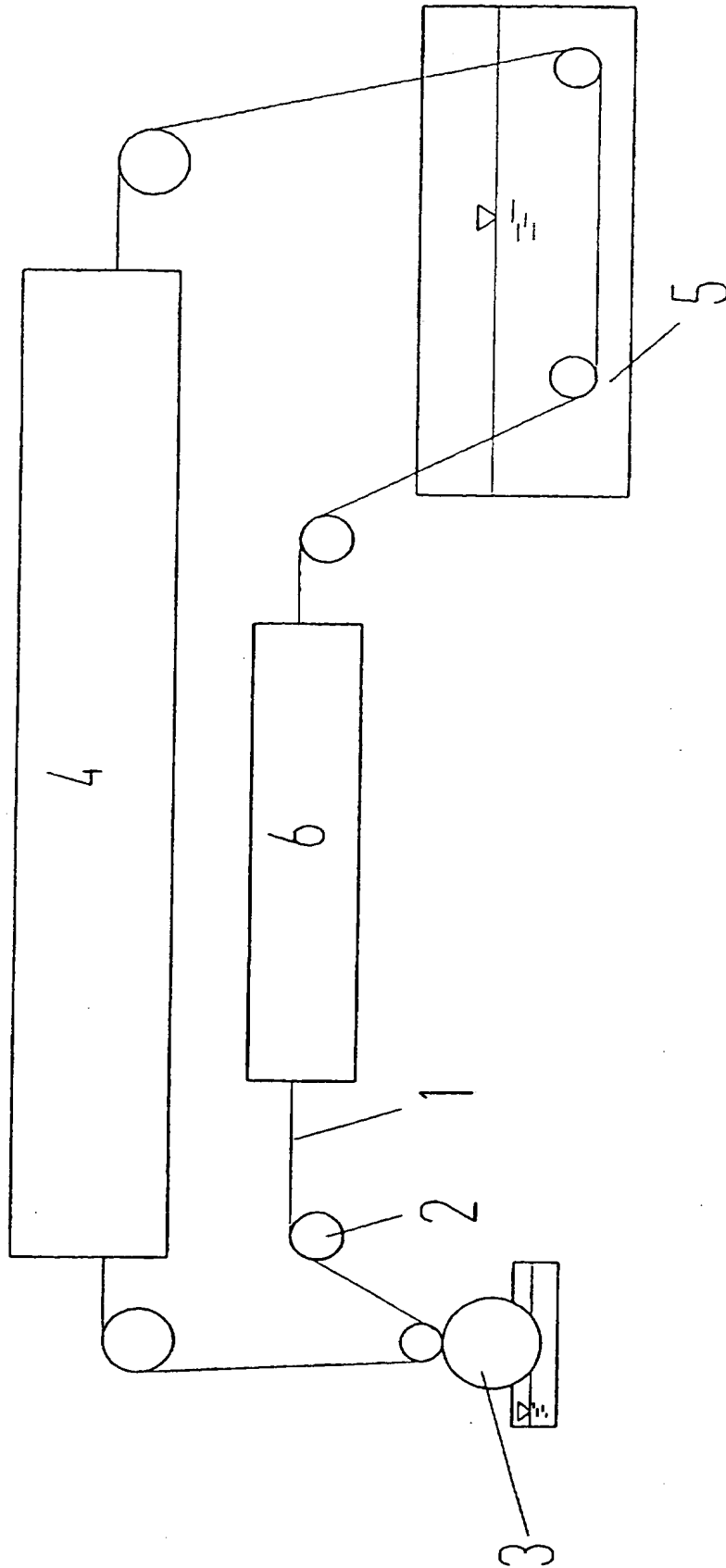
25

30

35



Figur 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 97/02132

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C09C1/00 C09C1/36 C09D7/12 C09D11/00 C08K3/00  
 A61K7/00 C04B33/14 A61K7/42 A23L1/275

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 649 816 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 April 1995 see claims 6,9,12,20,22 ---	1,3,6-8
A	US 3 582 382 A (A. WATANABE ET AL.) 1 June 1971 see claim 1 ---	5
A	US 3 340 006 A (J. M. MOCHEL) 5 September 1967 see claim 1 ---	1,3
A	US 3 395 203 A (Y. MORITA) 30 July 1968 see the whole document ---	1-4
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 1997

Date of mailing of the international search report

21. 08. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02132

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>           DATABASE WPI            Week 8948            Derwent Publications Ltd., London, GB;            AN 89-353145            XP002035808            &amp; JP 01 264 932 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA)            , 23 October 1989            see abstract            -----         </p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 649816 A	26-04-95	JP 7138021 A	30-05-95
		JP 7165423 A	27-06-95
		AU 675000 B	16-01-97
		AU 7588194 A	11-05-95
		CA 2134044 A	23-04-95
		US 5536448 A	16-07-96
-----			
US 3582382 A	01-06-71	NONE	
-----			
US 3340006 A	05-09-67	NONE	
-----			
US 3395203 A	30-07-68	NONE	
-----			

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6	C09C1/00	C09C1/36	C09D7/12	C09D11/00	C08K3/00
	A61K7/00	C04B33/14	A61K7/42	A23L1/275	

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 649 816 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26. April 1995 siehe Ansprüche 6,9,12,20,22 ---	1,3,6-8
A	US 3 582 382 A (A. WATANABE ET AL.) 1. Juni 1971 siehe Anspruch 1 ---	5
A	US 3 340 006 A (J. M. MOCHEL) 5. September 1967 siehe Anspruch 1 ---	1,3
A	US 3 395 203 A (Y. MORITA) 30. Juli 1968 siehe das ganze Dokument ---	1-4
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21. 08. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bellingen, I

# INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT

Int. onales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02132

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>           DATABASE WPI            Week 8948            Derwent Publications Ltd., London, GB;            AN 89-353145            XP002035808            &amp; JP 01 264 932 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA)            , 23.Oktober 1989            siehe Zusammenfassung            -----         </p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 649816 A	26-04-95	JP 7138021 A	30-05-95
		JP 7165423 A	27-06-95
		AU 675000 B	16-01-97
		AU 7588194 A	11-05-95
		CA 2134044 A	23-04-95
		US 5536448 A	16-07-96
US 3582382 A	01-06-71	KEINE	
US 3340006 A	05-09-67	KEINE	
US 3395203 A	30-07-68	KEINE	

